

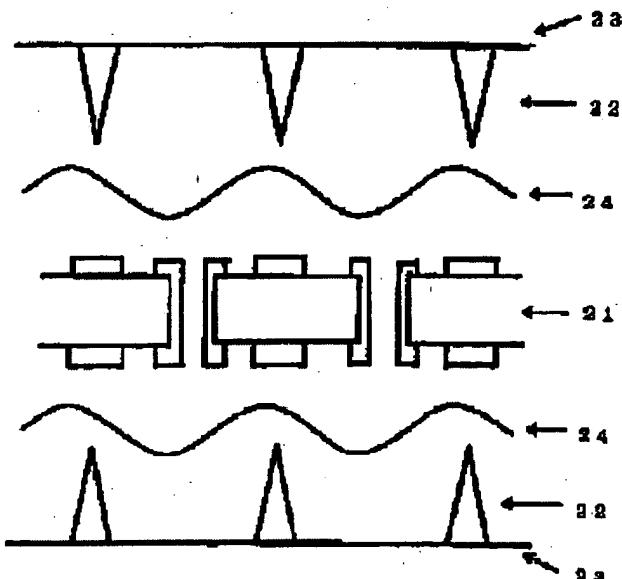
MANUFACTURE OF PRINTED-~~W~~RING BOARD

Patent number: JP10051136
 Publication date: 1998-02-20
 Inventor: HAGIMURA ATSUSHI; TANAKA JUNSUKE; FUJITA KAZUTO; SHIMA KENJI; SAKURABA HITOSHI; ASAHIKA KOTARO
 Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND
 Classification:
 - international: H05K3/40; H05K1/03; C08G59/40; C08L63/00
 - european:
 Application number: JP19970135520 19970526
 Priority number(s): JP19970135520 19970526; JP19960133984 19960528; JP19960135513 19960529; JP19960135514 19960529

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10051136

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a printed-wiring board which prevents the through defect of a conductive bump and which enhances the yield of a through-type conductive wiring part when the wiring part is manufactured by a method wherein the glass transition temperature of a thermosetting resin constituting the conductive bump is set at a specific temperature or higher and a Barcol hardness value at the specific temperature is set at a specific value or higher. **SOLUTION:** A hole is made, by using a drill, in a prescribed position at a thermosetting resin board 21. While the board 21 is used as a core material, synthetic resin sheets 24 are arranged on both sides. After that, copper foils 23 on which conductive bumps 22 are formed are formed on both sides of them. The conductive bumps 22 are formed in such a way that a method in which a conductive paste is printed on one face of every copper foil 23 and in which a conductive paste is printed again after the drying operation of the printed conductive paste is repeated three times. At this time, it is preferable that the glass transition temperature of a thermosetting resin which constitutes the conductive-bumps 22 is at 250 deg.C or higher and that a Barcol hardness value at 200 deg.C is 45 or higher, and it is more preferable that the glass transition temperature is at 280 deg.C or higher and that the Barcol hardness value at 200 deg.C is 55 or higher.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-51136

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 K 3/40		7128-4E	H 05 K 3/40	Z
1/03	610		1/03	610N
// C 08 G 59/40			C 08 G 59/40	
C 08 L 63/00			C 08 L 63/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平9-135520
(22)出願日	平成9年(1997)5月26日
(31)優先権主張番号	特願平8-133984
(32)優先日	平8(1996)5月28日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平8-135513
(32)優先日	平8(1996)5月29日
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平8-135514
(32)優先日	平8(1996)5月29日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者	荻村 厚 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(72)発明者	田中 淳介 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(72)発明者	藤田 和人 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(74)代理人	弁理士 若林 忠

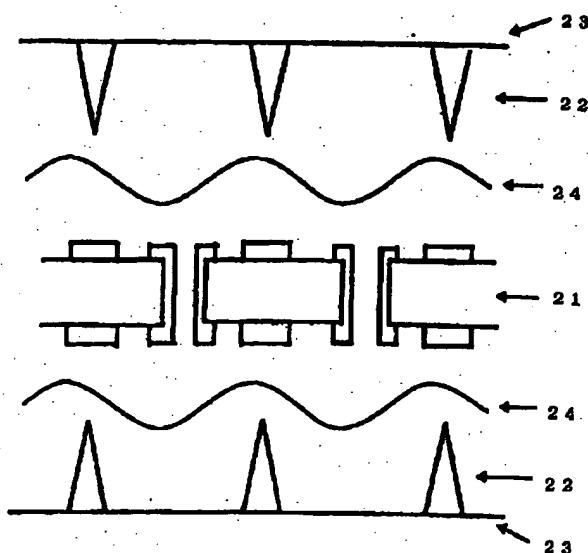
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリント配線基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 配線層間を貫通型の導電配線部で接続する構造のプリント配線基板を歩留まり良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 導電バンプ22および基板21を構成する熱硬化性樹脂として、ガラス転移温度が250°C以上、バーコル硬度が200°Cで45以上の樹脂を用いる。また、合成樹脂シート24を構成する熱硬化性樹脂として、130°Cにおける溶融粘度が500Pa·s以上3000Pa·s以下であって130°C20分後の溶融粘度の上昇率が5倍以下の樹脂を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方の面の所定位置に導電パンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電パンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記パンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記導電パンプを構成する熱硬化性樹脂が、ガラス転移温度が250°C以上であってバーコル硬度が200°Cで45以上であることを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【請求項2】 少なくとも一方の面の所定位置に導電パンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電パンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記パンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記合成樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂が、130°Cにおける溶融粘度が500Pa·s以上3000Pa·s以下であって130°C20分後の溶融粘度の上昇率が5倍以下であることを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

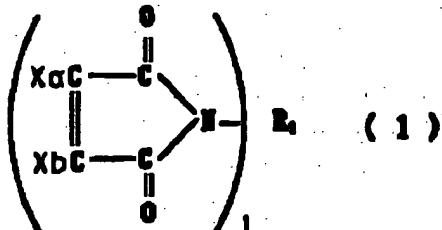
【請求項3】 少なくとも一方の面の所定位置に導電パンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電パンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記パンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記第二の基板を構成する熱硬化性樹脂が、ガラス転移温度が250°C以上であってバーコル硬度が200°Cで45以上であることを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【請求項4】 少なくとも一方の面の所定位置に導電パンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電パンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記パンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記導電パンプを構成する熱硬化性樹脂および前記第二の基板を構成する熱硬化性樹脂が、ガラス転移温度が250°C以

上であってバーコル硬度が200°Cで45以上であり、前記合成樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂が、130°Cにおける溶融粘度が500Pa·s以上3000Pa·s以下であって130°C20分後の溶融粘度の上昇率が5倍以下であることを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【請求項5】 前記熱硬化性樹脂が一般式(1)で示されるポリマレイミド樹脂

【化1】



(式中、R₁ は炭素数が2~27で、脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された縮合多環式芳香族基である1価の基、Xa、Xbは水素原子、ハロゲン原子および炭素数1~4の炭化水素基から選ばれた同一または異なる1価の原子または基、Iは2以上10以下の整数を表す)を、(a)分子中に少なくとも二つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b)分子中に少なくとも二つ以上のOH基を有し、少なくとも二つのナフタレン骨格を有するフェノール樹脂、により変性されたポリマレイミド樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項6】 前記ポリマレイミド樹脂が、分子中に一つのアルコール性もしくはフェノール性OH基と、一つ以上のエポキシ基とを有する分子量50以上300以下の化合物により変性されたポリマレイミド樹脂であることを特徴とする請求項5に記載のプリント配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は配線層間を貫通型の導電配線部で接続する構造を有するプリント配線基板を歩留まりよく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プリント配線基板の高密度化にともない、配線層間を貫通型の導電配線部で接続するプリント配線基板が広く用いられようになってきた。この種のプリント配線基板の製造方法については、特開平5-90177号公報、特開平5-131726号公報、特開平5-226106号公報、特開平6-35647号公報等に開示されている。

【0003】 例えば特開平5-90177号公報では、合成樹脂シートの材質としてポリカーボネート樹脂、ポ

リスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、4フッ化ポリエチレン樹脂、6フッ化ポリプロピレン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂等のシート類が例示され、また、硬化前状態に保持される熱硬化性樹脂シートとしては、エポキシ樹脂、ビスポリマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂あるいはブタジエンゴム、ブチルゴム、天然ゴム、ネオブレンゴム、シリコーンゴム等の生ゴムのシート類が例示されている。

【0004】また、熱硬化性樹脂基板としてエポキシ樹脂、ビスポリマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂等が例示されている。

【0005】さらに、導電バンプの樹脂の材質として例えば銀、金、銅、半田粉等の導電性粉末、これらの合金粉末と例えればポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等のバインダー成分と混合して調整された導電性組成物あるいは導電性金属が例示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のプリント配線基板の製造方法において、製品の信頼性に最も大きく影響するのは合成樹脂シートをバンプに貫通させる工程である。

【0007】この工程において、従来の方法では以下のような問題があった。

【0008】第一の問題は、バンプの貫通不良により接続不良が生じることである。導電性バンプの合成樹脂シートへの貫通は200°C前後の高温で行われる。このため、貫通工程において、バンプが軟化して合成樹脂シートを貫通不良を起こすことがあった。特に、ガラスクロスを含む合成樹脂シート等、高硬度のシートを用いた場合、この傾向が顕著になる。また合成樹脂シートを構成する樹脂の溶融粘度が高すぎる場合や、加温による溶融粘度の上昇率が大きい場合にも貫通不良の原因となる。

【0009】第二の問題は、バンプの位置ずれや転倒が発生することである。これは、合成樹脂シートを構成する樹脂の溶融粘度が低すぎることが原因となる。

【0010】第三の問題は、導電性バンプの先端が対向基板に深く食い込み、場合によっては基板を貫通してしまうことである。これは、対向基板を構成する熱硬化性樹脂の耐熱性、硬度の不足が原因となる。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のプリント配線基板の製造方法は、少なくとも一方の面の所定位置に導電バンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電バンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記バンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記合成樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂が、ガラス転移温度が250°C以上であってバーコル硬度が200°Cで45以上であることを特徴とする。

【0012】また本発明のプリント配線基板の製造方法は、少なくとも一方の面の所定位置に導電バンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電バンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記バンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記合成樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂が、130°Cにおける溶融粘度が500Pa·s以上3000Pa·s以下であって130°C20分後の溶融粘度の上昇率が5倍以下であることを特徴とする。

【0013】また本発明のプリント配線基板の製造方法は、少なくとも一方の面の所定位置に導電バンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電バンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記バンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記第二の基板を構成する熱硬化性樹脂が、ガラス転移温度が250°C以上であってバーコル硬度が200°Cで45以上であることを特徴とする。

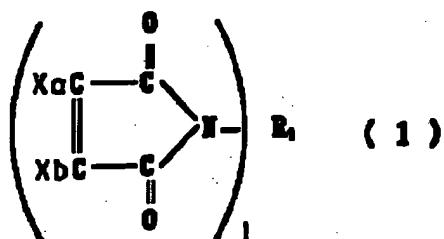
【0014】また本発明のプリント配線基板の製造方法は、少なくとも一方の面の所定位置に導電バンプが設けられた第一の基板と、少なくとも一方の面に配線パターンが設けられた第二の基板とを、前記導電バンプが設けられた面および前記配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、前記第一の基板と前記第二の基板との間に合成樹脂シートを配置して積層体を構成し、該積層体を積層プレスすることにより合成樹脂シートの厚さ方向に前記バンプを貫通させて導電配線部を形成するプリント配線基板の製造方法において、前記導電バンプを構成する熱硬化性樹脂および前記第二の基板を構成する熱硬化性樹脂が、ガラス転移温度が250°C以上であってバーコル硬度が200°Cで45以上あり、前記合成樹脂シートを構成する熱硬化性樹脂が、130°Cにおける溶融粘度が500Pa·s以上3000Pa·s以下であって130°C20分後の溶融粘度の上昇率が5倍以下

であることを特徴とする。

【0015】また本発明のプリント配線基板の製造方法は、前記熱硬化性樹脂が一般式(1)で示されるポリマレイミド樹脂

【0016】

【化2】



【0017】(式中、R₁ は炭素数が2~27で、脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された縮合多環式芳香族基である1価の基、Xa, Xbは水素原子、ハロゲン原子および炭素数1~4の炭化水素基から選ばれた同一または異なる1価の原子または基、1は2以上10以下の整数を表す)を、(a)分子中に少なくとも二つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b)分子中に少なくとも二つ以上のOH基を有し、少なくとも二つのナフタレン骨格を有するフェノール樹脂、により変性されたポリマレイミド樹脂であることを特徴とする。

【0018】また本発明のプリント配線基板の製造方法は、前記ポリマレイミド樹脂が、分子中に一つのアルコール性もしくはフェノール性OH基と、一つ以上のエポキシ基とを有する分子量50以上300以下の化合物により変性されたポリマレイミド樹脂であることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のプリント配線基板の製造方法の一例を図1を用いて説明する。まず、所定位置に導電パンプ2が設けられた第一の基板1と、一方の面に配線パターン(不図示)が設けられた第二の基板4とを、導電パンプ2が設けられた面および配線パターンが設けられた面を内側にして対向させ、この間に合成樹脂シート3を配置する。このような配置とした積層体を積層プレスすることにより、合成樹脂シート3の厚さ方向にパンプ2を貫通させて導電配線部を形成する。

【0020】本発明の導電パンプは、導電性粉末を熱硬化性樹脂を含んでなる。導電性粉末は、例えば銀、金、銅、またはこれらの合金等が使用される。熱硬化性樹脂は、ガラス転移温度が250°C以上で、かつ200°Cにおけるバーコル硬度が45以上であることが好ましく、ガラス転移温度が280°C以上で、かつ200°Cにおけるバーコル硬度が50以上であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が250°C未満または200°Cにおけるバーコル硬度が45以下であると、貫通工程におい

て導電性パンプが徐々に軟化し、貫通不能となることがある。また、ガラス転移温度の上限は、特に制限がないが、300°C以下で十分である。積層体の積層プレス温度は通常230°Cが最大だからである。また、200°Cにおけるバーコル硬度の上限は、特に制限がないが、60以下で十分である。これ以上の硬度であっても信頼性に大きな差は生じないからである。

【0021】ここで、本発明においてガラス転移温度とはDSC(ディフェレンシャル スキャニング カロリメーター)を用いて測定したものをいう。またバーコル硬度は、バーコル硬度計(コールマン社製GYZJ93-4-1)で測定したものをいう。

【0022】本発明における導電パンプは、例えば印刷法で形成することができ、高さは好ましくは50~400μm、さらに好ましくは100~300μmである。50μm未満では、合成樹脂シートの厚さが薄くなりすぎてしまい、プレス後の層間絶縁がとれなくなるという問題が発生する。また、400μmを越えると、ガラス転移温度、硬度が高い樹脂を使用した場合でも、パンプが合成樹脂シートを貫通する際にパンプの倒壊が発生しやすくなる。

【0023】また、パンプは先端が鋭利に尖っていることが好ましい。このようにすることにより、パンプが合成樹脂シートを貫通しやすくなるからである。

【0024】本発明において、導電パンプを形成する支持基板としては、例えば金属箔、剥離性の良好な合成樹脂シート類、導電性シート等があげられ、その支持基板は1枚のシートであってもよいし、パターン化されたものでもよい。合成樹脂シートとする場合は、シートを構成する樹脂のガラス転移温度が250°C以上であってバーコル硬度が200°Cで45以上であることが望ましい。また、導電パンプは基板の一方の面だけではなく両面にそれぞれ設けてよい。

【0025】本発明における合成樹脂シートは、基板間に配置されこれらを接着する役割を果たす。この合成樹脂シートに導電パンプが貫通し、導電配線部を形成される。本発明における合成樹脂シートを構成する樹脂の溶融粘度は、130°Cで500Pa·s以上3000Pa·s以下であって、130°C20分後の溶融粘度の上昇率が5倍以下である。ここで、溶融粘度とは溶融粘度計(レオメーター)において測定されるものである。測定条件は10ラジアン/secである。溶融粘度が130°Cで500Pa·s未満であると溶融粘度が低すぎるために樹脂の流动が激しくなり、パンプの位置ずれ、倒壊が発生する。また初期の段階で3000Pa·sを越えるとパンプが樹脂の中に埋まりきれず接続不良を起こす。また、溶融粘度が130°C20分放置後で初期に比べ5倍以上変化すると、プレス機の温度分布等により溶融粘度が部分的に高くなりすぎ、導電パンプの貫通不良が発生することがある。

【0026】ここで、図3に合成樹脂シートに用いられる各種樹脂の130℃における溶融粘度挙動を示す。エポキシ樹脂およびビスポリマレイミドトリアジン系樹脂は、130℃での溶融粘度が非常に低く、バンプの位置ずれ、倒壊を起こしやすい。また20分後の溶融粘度の上昇率も高く、貫通不良が生じやすい。また、ポリイミド樹脂は初期の溶融粘度は許容範囲であるが20分後の粘度上昇が著しい。一方、本発明に用いられる樹脂は130℃での溶融粘度が1500Pa·s、20分後の溶融粘度は2000Pa·sで初期の粘度、溶融粘度の上昇率ともに良好である。

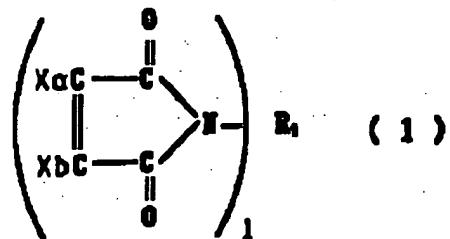
【0027】本発明における第二の基板には少なくとも一方の面に配線パターンが設けられ、合成樹脂シートを貫通した導電バンプと電気的に接続する。第二の基板は、図1のように一方の面において導電バンプと電気的に接続する形態であってもよいし、図2のように基板両面において導電バンプと電気的に接続する形態であってもよい。

【0028】第二の基板を構成する熱硬化性樹脂は、ガラス転移温度が250°C以上で、かつ200°Cにおけるバーコル硬度が45以上であることが好ましく、ガラス転移温度が280°C以上で、かつ200°Cにおけるバーコル硬度が55以上であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が250°C未満または200°Cにおけるバーコル硬度が45未満であると、貫通工程において導電性バンプが基板を貫通することがある。このような現象は熱硬化性樹脂基板の厚さが薄いときに特に起こりやすい。例えば100μm以下の厚さの時は顕著である。ガラス転移温度の上限は、特に制限がないが、300°C以下で十分である。積層体の積層プレス温度は通常230°Cが最大だからである。また、200°Cにおけるバーコル硬度の上限は、特に制限がないが、60以下で十分である。この程度の硬度であれば、導電性バンプが基板を貫通することはないからである。

【0029】本発明における熱硬化性樹脂は、一般式(1)で示されるポリマレイミド樹脂

【0030】

〔化3〕

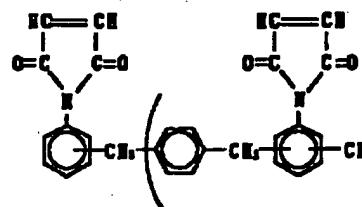


【0031】(式中、R₁ は炭素数が2～27で、脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、あるいは芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された縮合多環式芳香族基である1価の基、X_a、X_bは水素原子、ハロゲン原子および炭素数1～4

の炭化水素基から選ばれた同一または異なる一価の原子または基、1は2以上10以下の整数を表す)を、

(a) 分子中に少なくとも二つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 分子中に少なくとも二つ以上のOH基を有し、少なくとも二つのナフタレン骨格を有するフェノール樹脂、により変性されたポリマレイミド樹脂を好ましく用いることができる。

【0032】本発明で使用されるポリマレイミド樹脂は、1分子中に2個以上のポリマレイミド基を有する。このようなポリマレイミド樹脂としては、例えば、N,N'-エチレンビスポリマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスポリマレイミド、N,N'-(1,3-フェニレン)ビスポリマレイミド、N,N'-(1,3-(2-メチルフェニレン))ビスポリマレイミド、N,N'-(1,4-フェニレン)ビスポリマレイミド、ビス(4-ポリマレイミドフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ポリマレイミドフェニル)メタン、ビス(4-ポリマレイミドフェニル)エーテル、ビス(4-ポリマレイミドフェニル)スルホン、ビス(4-ポリマレイミドフェニル)スルフィド、ビス(4-ポリマレイミドフェニル)ケトン、ビス(4-ポリマレイミドシクロヘキシル)メタン、1,4-ビス(4-ポリマレイミドフェニル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ポリマレイミドメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(ポリマレイミドメチル)ベンゼン、1,3-ビス(4-ポリマレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-ポリマレイミドフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、エタン、1,2-ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル、4,4'-ビス(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル、ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]フェニル、スルフィド、ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-ポリマレイミドフェノキシ)フェニル]スルホキシド



【0036】(式中、mは平均値で 0~10である)で表されるポリマレイミド樹脂等が挙げられる。また、これらのポリマレイミド樹脂は、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

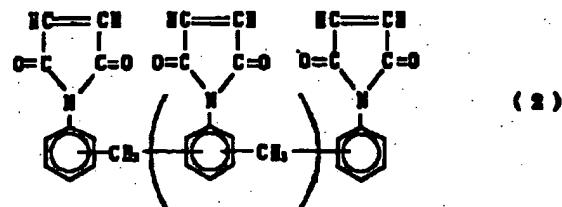
【0037】本発明で用いる(a)成分のエポキシ樹脂は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する。また、好ましくは少なくとも一つのナフタレン骨格を有する。具体的には、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とナフトール類またはフェノール、クレゾール、レゾルシノール等のフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、グルオキザール、アルカンジアール等のアルデヒド類との反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック型エポキシ樹脂、および上記ナフトール類、フェノール類とアラルキルアルコール誘導電との反応生成物であるアラルキル樹脂から誘導されるアラルキル型エポキシ樹脂や、1分子中に2個以上の活性水素およびナフタレン骨格を有する化合物から誘導されるエポキシ樹脂、例えば、ジヒドロキシナフタレン、ジアミノナフタレン等とエピクロロヒドリンまたは2-メチルエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられ、これらのエポキシ樹脂の1種類または2種類以上が使用される。

【0038】(a) 成分のエポキシ樹脂は、耐熱性、高バーコル硬度を得るという観点からポリマレイミド樹脂100重量部に対し、10～500重量部好ましくは10～200重量部が好ましい。10重量部未満であると、耐熱性向上の効果が小さく、ワニスの安定製造も困難

エノキシ)-3,5-ジメチル- α , α -ジメチルベンジル】ベンゼン、1,3-ビス[4-(3-ポリマレイミドフェノキシ)-3,5-ジメチル- α , α -ジメチルベンジル】ベンゼン、一般式(2)

〔0033〕

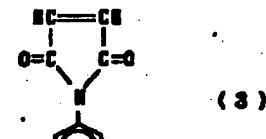
〔化4〕



【0034】(式中、nは平均値で 0~10である)で表されるポリマレイミド樹脂、及び一般式(3)

[0035]

〔化5〕



難となる。500重量部を越えるとイミド成分が少なくなり耐熱性、バーコル硬度が低くなる。

【0039】(b) 成分としては、分子中に少なくとも二つ以上のOH基を有し、少なくとも二つのナフタレン骨格を有するフェノール樹脂を用いることができる。例えば、ナフトールザイロック、ナフタレン含有フェノール樹脂である。

【0040】(b) 成分のフェノール樹脂は、(a) 成分のエポキシ樹脂100重量部に対して、1~500重量部の範囲、好ましくは10~200重量部の範囲である。1重量部未満とすると、耐熱性、パーコル硬度が低下する。また500重量部を越える添加量としてもそれ以上の効果は現れず、ワニスの安定製造も困難となる。

【0041】また、本発明におけるポリマレイミド樹脂は、分子中に一つのアルコール性もしくはフェノール性OH基と、一つ以上のエポキシ基とを有する分子量50以上300以下の化合物により变成されたポリマレイミド樹脂であることが好ましい。

【0042】この化合物は、分子量300を越えると、ポリマレイミド樹脂をメチルエチルケトン等の汎用溶剤に溶解させることが困難となり作業上問題となる。また、分子量50未満では、揮発性が高すぎて効果が得られない。

【0043】このような化合物として、グリシドール、グリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、レゾルシノールモノグリシジルエーテル、ナフトレゾルシノールモノグリシジルエーテル等があげられる。

【0044】上記化合物の添加量は、耐熱性、高バーコル硬度を得るという観点から、ポリマレイミド樹脂100重量部に対し、5～100重量部、好ましくは、15～50重量部を用いるのが好ましい。5重量部未満であるとバーコル硬度が不足する。100重量部を越えると、吸水率が高くなり好ましくない。

【0045】本発明の熱硬化性樹脂は、このポリマレイミド樹脂を主成分とするものであって、必要に応じて、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格を含まないエポキシ樹脂、および/または、フェノールノボラック樹脂、フェノールアルキル樹脂等のナフタレン骨格を含まないフェノール樹脂、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等に代表されるアミン類、無水タル酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物を併用することもできる。

【0046】本発明において、熱硬化性樹脂組成物を硬化するにあたっては、硬化促進剤を含有させることが望ましく、かかる硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類；トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類；トリプチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリリルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩類；1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7およびその誘導電が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いても2種類以上を併用してもよく、また、必要に応じて、有機過酸化物やアゾ化合物を併用することもできる。これらの硬化促進剤の含有量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部の範囲で用いられる。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。各実施例、比較例で用いた樹脂の物性および導通テストの結果は、表1にまとめて示した。

【0048】実施例1

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。

【0049】まず熱硬化樹脂基板21の製造方法を以下に示す。アルファーナフトールザイロック30部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂50部（商品名：エピコート1001（油化シェル社製））、グリシドール20部、メチルエチルケトン50部、ジメチルホルムアミド50部をフラスコ中で溶解し熱硬化性樹脂ワニスを得た。このようにして得られたワニスを104g/cm²を100μmのガラスクロスに含浸し、140℃5分間乾燥し合成樹脂シートを作成する。この両側に銅箔を

配置し200℃90分40kg/cm²の圧力でプレスした。以上で得られたものを熱硬化性樹脂基板とする。この熱硬化性樹脂のTgは275℃、200℃におけるバーコル硬度は55である。

【0050】上記のように作成した熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートはアルファーナフトールザイロック30部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂50部、グリシドール20部、メチルエチルケトン50部、ジメチルホルムアミド50部をフラスコ中で溶解し熱硬化性樹脂ワニスを得た。

【0051】このようにして得られたワニスを104g/cm²を100μmのガラスクロスに含浸し、140℃5分間乾燥し合成樹脂シート24とする。この熱硬化性樹脂の130℃における溶融粘度は、初期1000Pa·s、20分後1500Pa·sである。

【0052】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電パンプを形成した銅箔を形成する。導電パンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔（古河電工社製）を支持基板シートとする。また、アルファーナフトールザイロック30部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂50部、グリシドール20部、メチルエチルケトン50部、ジメチルホルムアミド50部をフラスコ中で溶解しこの樹脂50部に対して銀を50部添加して3本ロールにより混練し、導電性ペーストを得た（Tg 275℃、200℃におけるバーコル硬度55）。本導電性ペーストを板厚250μmのステンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷しこの印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのパンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電パンプ22の形状を側面的に示した。

【0053】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200℃90分、圧力40kg/cm²でプレスした。

【0054】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下であった。

【0055】実施例2

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。

【0056】熱硬化樹脂基板の製造方法を以下に示す。アルファーナフトールザイロック30部、エポキシ樹脂50部、グリシドール20部、メチルエチルケトン50部、ジメチルホルムアミド50部をフラスコ中で溶解し熱硬化性樹脂ワニスを得た。このようにして得られたワニスを104g/cm²を100μmのガラスクロ

スに含浸し、140°C 5分間乾燥し合成樹脂シートを作成する。この両側に銅箔を配置し200°C 90分40kg/cm²の圧力でプレスした。以上で得られたものを熱硬化性樹脂基板21とする(Tg 275°C、200°Cにおけるバーコル硬度55)。

【0057】上記のように作成した熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートはエポキシ樹脂をガラスクロスに含浸したプリプレグ(松下電工製、商品名R1776T)を用いた(130°Cにおける溶融粘度1000、20分後1000Pa·s)。

【0058】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電バンプを形成した銅箔を形成する。導電バンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔(古河電工社製)を支持基板シートとする。また、導電バンプの導電ペーストは、エポキシ樹脂系の銀系の導電ペースト(商品名:熱硬化性導電ペースト DW-250H-5 東洋紡績社製)を用いた(Tg 150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0059】本導電性ペーストを板厚250μmのステンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷しこの印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのバンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電バンプ22の形状を側面的に示した。

【0060】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200°C 90分、圧力40kg/cm²でプレスした。

【0061】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下が90%、0.1Ω以下が10%であった。

【0062】実施例3

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。

【0063】熱硬化樹脂基板21はガラスクロス含浸エポキシ樹脂基板(商品名:R1776T 松下電工社製)を用いた(ガラス転移温度150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0064】上記のように作成した熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートはアルファーナフトールザイロック30部、エポキシ樹脂50部、グリンドール20部、メチルエチルケトン50部、ジメチルホルムアミド50部をプラスコ中で溶解し熱硬化性樹脂ワ

ニスを得た。

【0065】このようにして得られたワニスを104g/cm²を100μmのガラスクロスに含浸し、140°C 5分間乾燥し合成樹脂シート24とする(130°Cにおける溶融粘度1000、20分後1500Pa·s)。

【0066】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電バンプを形成した銅箔を形成する。導電バンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔(古河電工社製)を支持基板シートとする。また、導電バンプの導電ペーストはエポキシ樹脂系の銀系の導電ペースト(商品名:熱硬化性導電ペースト DW-250H-5 東洋紡績社製)を用いた(ガラス転移温度150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0067】本導電性ペーストを板厚250μmのステンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷し、この印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのバンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電バンプ22の形状を側面的に示した。

【0068】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200°C 90分、圧力40kg/cm²でプレスした。

【0069】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下が90%、0.1Ω以下が10%であった。

【0070】実施例4

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。

【0071】熱硬化樹脂基板21はガラスクロスに含浸エポキシ樹脂基板(松下電工社製商品名:R1776T)を用いた(ガラス転移温度150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0072】上記のように作成した熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートはエポキシ樹脂をガラスクロスに含浸したプリプレグ(松下電工社製商品名:R1776T)を用いた(130°Cにおける溶融粘度1000、20分後1000Pa·s)。

【0073】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電バンプを形成した銅箔を形成する。導電バンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔(古河電工社製)を支持基板シートとする。また、アルファーナフトールザイロック30部、エポキシ樹脂50部、グリ

シドール20部、メチルエチルケトン50部、ジメチルホルムアミド50部をフラスコ中で溶解しこの樹脂50部(T_g 275°C、200°Cにおけるバーコル硬度55)に対し銀を50部添加して3本ロールにより混練し、導電性ペーストを得た。本導電性ペーストを板厚250μmのステンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷し、この印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのバンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電バンプ22の形状を側面的に示した。

【0074】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200°C90分、圧力40kg/cm²でプレスした。

【0075】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下が90%、0.1Ω以下が1%、残り5%が断線であった。

【0076】比較例1

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。

【0077】熱硬化樹脂基板21はガラスクロス含浸エポキシ樹脂基板(松下電工社製商品名R1776T)を用いた(ガラス転移温度150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0078】上記のように作成した熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートは、エポキシ樹脂をガラスクロスに含浸したアリプレグ(松下電工社製商品名R1776T)を用いた(130°Cにおける溶融粘度100、20分後1000Pa·s)。

【0079】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電バンプを形成した銅箔を形成する。導電バンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔(古河電工社製)を支持基板シートとする。また、導電バンプの導電ペーストはエポキシ樹脂系の銀系の導電ペースト(商品名:熱硬化性導電ペースト DW-250H-5 東洋紡績社製)を用いた(ガラス転移温度150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0080】本導電性ペーストを板厚250μmのステンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷し、この印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのバンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電バンプ22の形状を側面的に示した。

【0081】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200°C90分、圧力40kg/cm²でプレスした。

【0082】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下が90%、0.1Ω以下が1%、残り5%が断線であった。

【0083】比較例2

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。

【0084】熱硬化性樹脂基板21はガラスクロス含浸ビシボリマレイミドトリアジン樹脂基板(三菱ガス化学製商品名:BT-HL-832)を用いた(T_g 200°C、200°Cにおけるバーコル硬度40)。

【0085】上記の熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートはガラスクロス含浸ビシボリマレイミドトリアジン樹脂アリプレグ(三菱ガス化学製商品名:BT-HL-830)を用いた(130°Cにおける溶融粘度100、20分後600Pa·s)。

【0086】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電バンプを形成した銅箔を形成する。導電バンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔(古河電工社製)を支持基板シートとする。また、導電バンプの導電ペーストはエポキシ樹脂系の銀系の導電ペースト(商品名:熱硬化性導電ペースト DW-250H-5 東洋紡績社製)を用いた(ガラス転移温度150°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0087】本導電性ペーストを板厚250μmのステンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷し、この印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのバンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電バンプ22の形状を側面的に示した。

【0088】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200°C90分、圧力40kg/cm²でプレスした。

【0089】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下が70%、0.1Ω以下が20%、残り10%が断線であった。

【0090】比較例3

図2は本実施例の実施態様を模式的に示したものである。熱硬化性樹脂基板21はガラスクロス含浸ポリエスチル樹脂基板を用いた(T_g 140°C、200°Cにおけるバーコル硬度10)。

【0091】上記の熱硬化性樹脂基板21に所定位置に0.3mmのドリルを用いて穴明けを行った。この基板をコア材として両側に合成樹脂シート24を配置する。この合成樹脂シートはエポキシ樹脂をガラスクロスに含浸したプリプレグ(松下電工社製商品名:R1776T)を用いた(130°Cにおける溶融粘度100、20分後1000Pa·s)。

【0092】上記の熱硬化性樹脂基板21の両側に合成樹脂シート24を配置し、その後その両側に導電バンプを形成した銅箔を形成する。導電バンプ22の形成方法を以下に説明する。まず厚さ18μmの銅箔(古河電工社製)を支持基板シートとする。また、導電バンプの導電ペーストはポリエスチル系の銀系の導電ペーストを用いた(ガラス転移温度140°C、200°Cにおけるバークル硬度10)。

【0093】本導電性ペーストを板厚250μmのステ

ンレス板の所定位置に0.4mm径の穴を開けたメタルマスクを用意する。そして前記銅箔の1面に前記メタルマスクを位置決めし導電ペーストを印刷し、この印刷された導電ペーストを乾燥後同一位置に再度印刷する方法を3回繰り返す。高さ200μmのバンプ22を形成する。図2にこうして形設された導電バンプ22の形状を側面的に示した。

【0094】上記の熱硬化性樹脂基板21、合成樹脂シート24、銅箔23を図2のように配置し、200°C90分、圧力4.0kg/cm²でプレスした。

【0095】以上のように形成した貫通型の導電配線部2についてテスターで各導電部を表裏から導通テストしたが、全て0.01Ω以下が70%、0.1Ω以下が20%、残り10%が断線であった。

【0096】

【表1】

熱硬化性樹脂基板のTg (200度)とバーコドル硬度 (200度)	合成樹脂シートの溶融粘度 (Pa.s)			導体バング樹脂のTg とバーコドル硬度 (200度)	結果
	130°C	180°C20分後	変化率		
実施例1 Tg バーコドル硬度 6.6 AT200°C	275°C 1000	1500	1.5倍	Tg バーコドル硬度 5.5 AT200°C	0.01Ω以下 100% ○
実施例2 Tg バーコドル硬度 6.6 AT200°C	275°C 100	1000	10倍	Tg バーコドル硬度 1.0 AT200°C	0.01Ω以下 90% 10% ○
実施例3 Tg バーコドル硬度 10	160°C 1000	1500	1.6倍	Tg バーコドル硬度 1.0 AT200°C	0.01Ω以下 90% 10% ○
実施例4 Tg バーコドル硬度 10	150°C 100	1000	10倍	Tg バーコドル硬度 5.5 AT200°C	0.01Ω以下 90% 10% ○
比較例1 Tg バーコドル硬度 10	150°C 100	1000	10倍	Tg バーコドル硬度 10	0.01Ω以下 90% 10% ×
比較例2 Tg バーコドル硬度 4.0	200°C 100	600	6倍	Tg バーコドル硬度 10	0.01Ω以下 90% 5% 5% ×
比較例3 Tg バーコドル硬度 1.0	140°C 100	1000	10倍	Tg バーコドル硬度 10	0.01Ω以下 70% 20% 10% ×
本実施例の範囲 Tg バーコドル硬度 4.5ΩL 600以上	250度以上	5Ω以内		260°C以上 バーコドル硬度 4.5ΩL	断線無し 0.01Ω以下 ○ 断線無し 0.1Ω以下 × 断線有り

【発明の効果】本発明によれば、バンプの貫通不良を防止し、貫通型の導電配線部を製造する際の歩留まりが向上するとともに信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるプリント配線基板の製造方法の一例を示す図である。

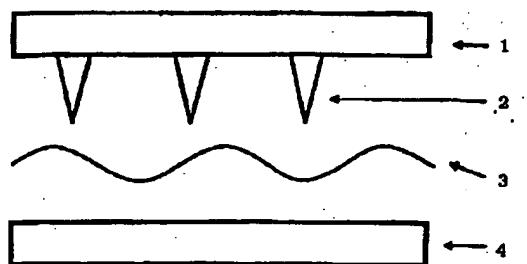
【図2】本発明によるプリント配線基板の製造方法の一例を示す図である。

【図3】合成樹脂シートに用いられる熱硬化性樹脂の130°Cにおける溶融粘度挙動を示す図である。

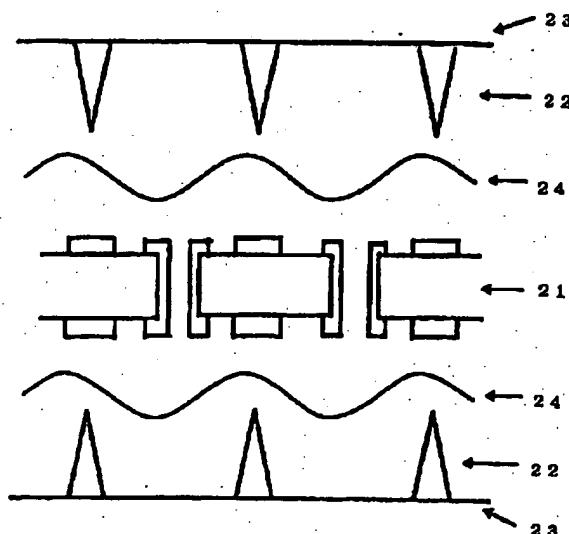
【符号の説明】

- 1 第一の基板
- 2 導電バンプ
- 3 合成樹脂シート
- 4 第二の基板
- 21 热硬化性樹脂基板
- 22 導電バンプ
- 23 銅箔
- 24 合成樹脂シート

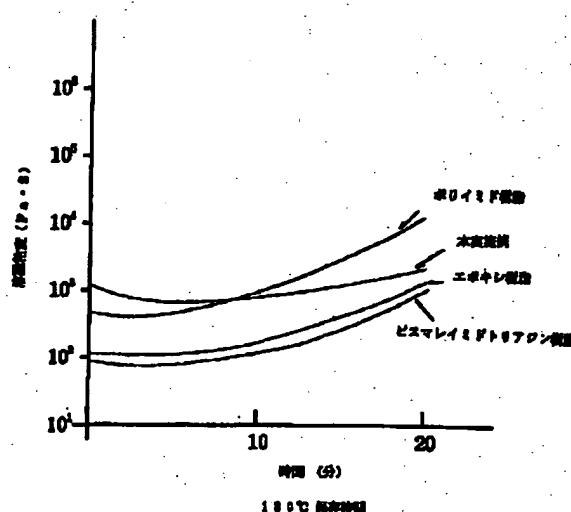
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 志摩 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内

(72)発明者 桜庭 仁

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内

(72)発明者 朝比奈 浩太郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内